

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-318141
(43)Date of publication of application : 03.12.1996

(51)Int.Cl. B01D 71/02
B01D 61/36

(21)Application number : 07-126522 (71)Applicant : MITSUI ENG & SHIPBUILD CO LTD
(22)Date of filing : 25.05.1995 (72)Inventor : OKAMOTO KENICHI

KITA HIDETOSHI
KONDO MASAKAZU
MIYAKE NORIKAZU
MATSUO YASUO

(54) LIQUID MIXTURE SEPARATION MEMBRANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a membrane used for pervaporation, with which water can very efficiently be separated from a liquid mixture, and also, which has excellent permeation stability.

CONSTITUTION: This membrane is formed by depositing seed crystals on a porous supporting body and, thereafter, depositing an A-type zeolite membrane on the resultant supporting body and shows very high selective water permeability due to the ability of the zeolite as a molecular sieve. Thus, the objective practical liquid mixture separation membrane which shows high separation efficiency, excellent permeation stability, good chemical resistance and also, good handleability in the separation of a liquid mixture by a pervaporation process can be provided by only one film forming operation. With the membrane, the separation of a water-ethanol mixture or the like, which can hardly be performed with any conventional membrane can stably and efficiently be performed, and also, this membrane is effectively used in a vapor permeation process as well as a pervaporation process.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-318141

(43)公開日 平成8年(1996)12月3日

(51)Int.Cl.⁶
B 01 D 71/02
61/36

識別記号 庁内整理番号
F I
B 01 D 71/02
61/36

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全8頁)

(21)出願番号 特願平7-126522

(22)出願日 平成7年(1995)5月25日

(71)出願人 000005902
三井造船株式会社
東京都中央区築地5丁目6番4号

(72)発明者 岡本 健一
山口県宇部市南小羽山町2-11-9

(72)発明者 喜多 英敏
山口県宇部市東小羽山町2-6-5

(72)発明者 近藤 正和
千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船
株式会社千葉事業所内

(74)代理人 弁理士 重野 剛

最終頁に続く

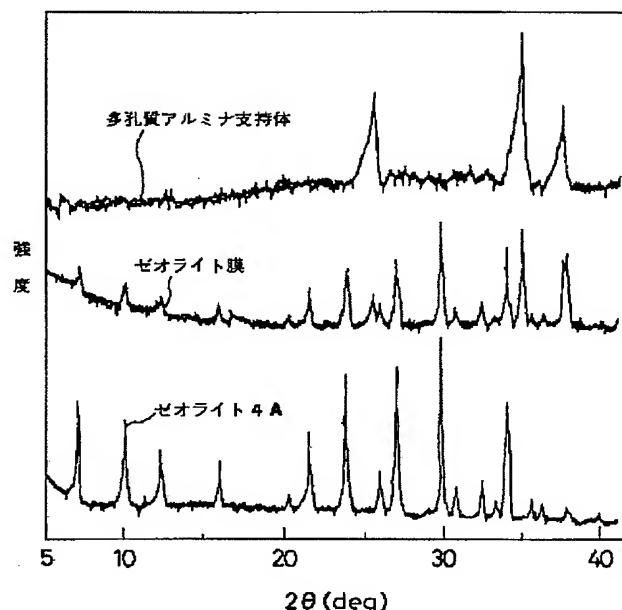
(54)【発明の名称】 液体混合物分離膜

(57)【要約】

【目的】 液体混合物から水を極めて効率的に分離することができ、しかも、透過安定性にも優れたバーベーパーレーション用液体混合物分離膜を提供する。

【構成】 多孔質支持体上に種結晶を担持させてからA型ゼオライト膜を析出させてなる液体混合物分離膜。

【効果】 ゼオライトの分子ふるい能により、著しく高い水選択透過性を示す。バーベーパーレーション法による液体混合物の分離において、分離効率が高く、透過安定性にも優れ、しかも、化学的安定性、取り扱い性も良好で実用的な液体混合物分離膜が1回の成膜操作で提供される。従来の分離膜では分離が困難であった水-エタノール混合液等についても安定かつ効率的な分離を行うことができる。バーベーパーミエーション法においてもバーベーパーレーション法と同様有効である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質支持体と、該多孔質支持体上に種結晶を担持させてから析出させたA型ゼオライト膜とかなる液体混合物分離膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は液体混合物分離膜に係り、特に、パーベーパレーション法或いはベーパーパーミエーション法による液体混合物の分離に使用される液体混合物分離膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 非多孔質高分子膜を利用した、パーベーパレーション法及びベーパーパーミエーション法による液体混合物の分離プロセスの研究の歴史は古く、蒸留では分離が困難な混合物系の分離を主目的に多くの研究がなされてきた。例えば、Binningによってポリビニールアルコール膜を用いた共沸混合物の分離（米国特許第2953502号）が検討され、またスチレン／アクリル酸共重合体膜等を用いた水－ホルムアルデヒド混合液の分離（米国特許第4035291号）が報告されている。しかしながら、これらの高分子膜では透過性及び分離能力が充分でなく、未だ実用化には至っていない。

【0003】 これに対して、近年、省エネルギー的な立場から、パーベーパレーション法及びベーパーパーミエーション法は、従来の蒸留法を補うもしくは代替する有望な分離プロセス技術として注目されるようになった。特に、水－エタノールなどの共沸混合物を形成するものの分離には、蒸留法は有効ではなく、パーベーパレーション法或いはベーパーパーミエーション法が望ましい方法と考えられている。そのため、パーベーパレーション法及びベーパーパーミエーション法について活発な研究開発が行れ、既に実用化された膜も多く提案されるようになった。例えば、特開昭59-109204号公報ではセルロースアセテート膜とポリビニールアルコール膜が、また、特開昭59-55305号公報にはポリエチレンイミン系架橋膜が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記特開昭59-109204号公報や特開昭59-55305号公報などで提案された膜は、いずれも物性が近似した物質の分離、とりわけメタノール－水の分離性能が低く、DMF（N,N-ジメチルホルムアミド）などのような有機溶剤への耐久性もないため、水－有機物混合物としては、限られた物質（エタノールより多い炭素数、即ち炭素数3以上のアルコール類、ケトン類等）にしか使用できず、実用性に乏しいという欠点がある。

【0005】 本発明は上記従来の分離膜の欠点を解決し、液体混合物を極めて効率的に分離することができ、しかも、透過安定性にも優れたパーベーパレーション或

いはベーパーパーミエーション用液体混合物分離膜を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の液体混合物分離膜は、多孔質支持体と、該多孔質支持体上に種結晶を担持させてから析出させたA型ゼオライト膜とかなることを特徴とする。

【0007】 以下に本発明を詳細に説明する。

【0008】 本発明の液体混合物分離膜において、A型ゼオライトを析出させる多孔質支持体としては、ムライトなどの $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系セラミックスが好適である。その他、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チッ化ケイ素、炭化ケイ素等のセラミックス、アルミニウム、銀、ステンレス等の金属、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリイミド等の有機高分子よりなる多孔質材料も用いることができる。多孔質支持体としては、その平均気孔径が $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ で、気孔率が $10 \sim 60\%$ 程度のものが好適である。

【0009】 多孔質支持体の平均気孔径が $0.05 \mu\text{m}$ 未満であると、透過速度が小さく実用的でない。この平均気孔径が $1.0 \mu\text{m}$ を超えると選択性が低下する。また、気孔率が 10% 未満では透過速度が小さく、 60% を超えると選択性が低下する上に、支持体としての強度が得られない。

【0010】 多孔質支持体としては、特に、平均気孔径 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、気孔率 $30 \sim 50\%$ であり、 Al_2O_3 含有率が $30 \sim 80\text{wt\%}$ である $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系セラミックス多孔質支持体が好ましい。

【0011】 なお、多孔質支持体の形状には特に制限はないが、一般にパーベーパレーション法或いはベーパーパーミエーション法に用いられる分離膜形状としては、外径 1.0mm 前後、長さ $2.0 \sim 1.00\text{cm}$ のパイプであって、その厚さは $0.2\text{mm} \sim \text{数mm}$ のもの、或いは、外径 $3.0 \sim 1.00\text{mm}$ 程度、長さ $2.0 \sim 1.00\text{cm}$ 及びそれ以上の円柱に内径 $2 \sim 1.2\text{mm}$ 程度の孔が軸方向に多数個形成された蓮根状であることが好ましい。

【0012】 本発明の液体混合物分離膜は、このような多孔質支持体上に種結晶を担持させた後、A型ゼオライト膜を析出させる。

【0013】 種結晶としては平均粒径が $2.00 \mu\text{m}$ 以下とりわけ $1 \sim 5 \mu\text{m}$ のA型ゼオライトが好適である。種結晶の担持量は、 $0.1 \sim 9.0\text{mg/cm}^2$ とくに $0.5 \sim 5\text{mg/cm}^2$ が好ましい。

【0014】 種結晶を担持させるには、種結晶の粉末を溶媒（好ましくは水）に分散させ、多孔質支持体上に塗付するのが好ましいが、多孔質支持体製造時に原料の一部としてA型ゼオライトの粉末を混入させても良い。

【0015】 A型ゼオライトを析出させる方法としては、シリカ源としてのケイ酸ナトリウム、シリカゲルや

ゾル、シリカ粉末など、アルミナ源としてのアルミニ酸ナトリウム、水酸化アルミニウムなどを出発原料として、水熱合成法や気相法などの合成法で析出させる方法が挙げられる。

【0016】なお、水熱合成法によりA型ゼオライトの成膜を行う場合、その好ましい合成温度条件は60～150℃とりわけ80～100℃であり、このような温度にて1～24時間とくに2～5時間とりわけ3～4時間の反応を1回行うことにより、高分離特性の膜を成膜できる。

【0017】多孔質支持体が Al_2O_3 含有量30～80wt%の $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系セラミックスである場合には、90～100℃で2時間以上、好ましくは2～4時間の処理条件とすることにより、1回の操作で分離性能に優れたA型ゼオライトの成膜が可能である。

【0018】原料の仕込み組成比（モル比。以下組成比はモル比で示す。）は、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=20\sim30$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.3\sim2$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2\sim6$ 、特に、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=60$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$ となるように調整するのが好ましい。

【0019】このようにして、A型ゼオライト膜を多孔質支持体の表面に、種結晶を担持させた後、A型ゼオライト膜の膜厚が10～50μmであり、支持体を含む分離膜の全膜厚が0.5～2mm程度となるように析出させることにより、本発明の液体混合物分離膜を得ることができる。

【0020】このような本発明の液体混合物分離膜は、パーベーパレーション法或いはベーパーパーミエーションによる液体混合物の分離に極めて有効に使用することができる。

【0021】本発明の液体混合物分離膜の分離対象とする液体混合物としては、水、メタノール、エタノール、プロパンノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、四塩化炭素、トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素のごとき有機液体を挙げることができ、本発明において分離の対象とする液体混合物とは上記液状化合物を2種類もしくはそれ以上含む混合物である。

【0022】本発明の液体混合物分離膜が特に優れた分離選択性を示す液体混合物の例としては、水-有機液体混合物、特に水-メタノール、水-エタノール等の水-アルコール系炭化水素混合物を挙げることができる。

【0023】

【作用】ゼオライトは分子ふるい能を有することから、液体混合物分離膜としての可能性が期待されるが、本発明により多孔質支持体上に種結晶を担持させたA型ゼオライトを成膜することにより、分離性能に優れ、実用的な強度、化学的安定性、取り扱い性を備えた分離膜が容易に提供される。

【0024】本発明の液体混合物分離膜は、ゼオライトの分子ふるい能により著しく高い水選択透過性を示す。このため、従来の分離膜では分離が困難であった水-エタノール混合液等も、効率的に分離することができ、透過安定性にも優れた液体混合物分離膜が提供される。

【0025】なお、ゼオライトにはA型、X型、Y型などがあるが、本発明においてA型ゼオライトを採用する理由は、以下の実施例に示すように、高い分子ふるい能を有し、優れた分離選択性を示す上に、低温度の水熱条件で加圧密封容器などの複雑な反応装置を使用せず、合成できるためである。

【0026】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0027】多孔質支持体としてアルミナ質多孔質支持体を用いた場合

実施例1

ケイ酸ナトリウム水溶液と水酸化ナトリウム／水酸化アルミニウム混合液とを組成比 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=60$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$ となるように、円筒状のガラス容器に仕込み、表面に種結晶を担持させた管状の多孔質アルミナ支持体（三井研削砥石製マルチポアロン：直径（外径）1cm、長さ20cm、肉厚1mm、孔径1μm、気孔率40%）を浸漬後、100℃で3時間、水熱合成を行った。合成後、水で洗浄し70℃で乾燥した。得られた液体混合物分離膜の全膜厚は約1.05mmであった。

【0028】なお、種結晶を多孔質支持体に担持させるには、200メッシュ以下（345μm以下）の粒径の市販のゼオライト4Aの粉末30gを500gの水に分散させ、多孔質支持体表面に刷毛塗りし、乾燥させた。種結晶の担持量は平均で1mg/cm²であった。

【0029】製膜したゼオライト膜のX線回折図のピークパターンを市販品のゼオライト4A及びアルミナ支持体のピークパターンと共に、図1に示す。図1より、このゼオライト膜のピークパターンは、市販品のゼオライト4Aのものと良く一致し、支持体表面にA型ゼオライトが生成していることが確認された。

【0030】このようにして得られた液体混合物分離膜を用いて、パーベーパレーション法及びベーパーパーミエーション法により水-エタノール混合液の分離を行った。

【0031】パーベーパレーション及びベーパーパーミエーション測定に用いた装置を図2に示す。図2において、1は液体混合物分離膜、2はセル、3は被分離液であって、ポンプ11Aを備えた配管11よりセル2内に導入され、熱交換器12Aを備える配管12より排出される。4は排出液である。また、分離膜1内の透過側は、真空ポンプ5により配管13、13A、13B、1

4を経て吸引され0.1 Torrの真空度とされている。透過物は液体窒素により冷却されて冷却トラップ5にを集められる。15は窒素ガスの排出配管である。

【0032】なお、セル2は恒温槽7内に設置されており、表1に示す各処理温度に調節されている。

【0033】用いた液体混合物分離膜1の有効膜面積は47cm²である。また、被分離液の供給流速は12～*

$$\alpha = \frac{P_{ph}/P_w}{F_{ph}/F_w}$$

なお、F_{ph}、F_wはそれぞれ被分離液中の有機物平均濃度（重量%）と水分濃度（重量%）、P_{ph}、P_wはそれぞれ透過液中の有機物濃度（重量%）と水分濃度（重量%）である。

【0036】パーベーパレーション法による処理温度、被分離液中の水分濃度、全透過流束Q及び分離係数αを表1に示す。

【0037】実施例2

H₂O/Na₂Oを60としたこと以外は実施例1と同様にして液体混合物分離膜を製造した。

【0038】実施例3

水熱合成時間を2時間としたこと以外は実施例2と同様にして液体混合物分離膜を製造した。

【0039】実施例4

水熱合成時間を6時間としたこと以外は実施例2と同様にして液体混合物分離膜を製造した。

【0040】比較例1

水熱合成時間を1時間としたこと以外は実施例2と同様にして液体混合物分離膜を製造した。

【0041】比較例2

* 30cm³/minとした。

【0034】液組成の測定はガスクロマトグラフにより行い、分離膜の透過性能は単位面積、単位時間当りの全透過束（kg/m²・hr）Qと分離係数αにより比較した。分離係数αは以下の式により求めた。

【0035】

【数1】

水熱合成時間を0.5時間としたこと以外は実施例2と同様にして液体混合物分離膜を製造した。

【0042】比較例3

水熱合成温度を80℃としたこと以外は実施例1と同様にして液体混合物分離膜を製造した。

【0043】比較例4～11

20 種結晶を全く担持させず、且つ混合液組成比等の条件を表1の通りとし、さらに、成膜回数を複数回としたこと以外は実施例と同様にして液体混合物分離膜を製造した。

【0044】実施例2～4、比較例1～11にて得られた分離膜の分離特性を実施例1と同様にして測定した。結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

多孔質アルミナ支持体の場合

	$\frac{H_2O}{Na_2O}$	$\frac{Na_2O}{SiO_2}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	温度(°C)	時間(h)	種結晶担持量(mg/cm²)	成膜回数(回)	透過流束(kg/m²h)	分離係数(-)
実施例1	40	1.0	2.0	100	3	1.0	1	1.89	5200
実施例2	60	1.0	2.0	100	3	1.0	1	2.15	10000
実施例3	60	1.0	2.0	100	2	1.0	1	2.46	1400
実施例4	60	1.0	2.0	100	6	1.0	1	1.89	2700
比較例1	60	1.0	2.0	100	1	1.0	1	—	—
比較例2	60	1.0	2.0	100	0.5	1.0	1	—	—
比較例3	60	1.0	2.0	80	3	1.0	1	—	—
比較例4	60	1.0	2.0	100	3	0	4	1.10	5200
比較例5	60	1.2	2.0	100	3	0	4	1.10	5200
比較例6	60	1.2	2.0	80	3	0	2	—	—
比較例7	100	1.2	2.0	100	12	0	4	—	—
比較例8	126	0.6	7.2	100	3	0	2	—	—
比較例9	150	1.2	2.0	60	12	0	4	—	—
比較例10	200	1.2	2.0	80	12	0	4	—	—
比較例11	250	1.2	2.0	80	12	0	6	—	—

注：透過流束、分離係数で—となっているのは成膜が不十分で分離が出来なかったことを示す。

【0046】表1より、本発明例によると1回の成膜により高い分離係数の液体混合物分離膜を製造できることが明らかである。

【0047】なお、比較例1～3では種結晶を用いているが、反応時間が短かすぎる（比較例1，2）、あるいは反応温度が低すぎる（比較例3）ために高分離係数の液体混合物分離膜が製造されない。

【0048】多孔質支持体が多孔質ムライトである場合 30 実施例6～8

多孔質支持体として、 Al_2O_3 56wt%、気孔率39%の多孔質ムライト支持体を用い、条件を表2の通り

としたほかは実施例1と同様にして液体混合物分離膜を製造した。

【0049】比較例12～16

種結晶を用いず、その他の条件を表2の通りとしたほかは実施例6～8と同様にして液体混合物分離膜を製造した。

【0050】実施例6～8、比較例12～16の液体混合物分離膜の分離特性を実施例1と同様にして測定した。結果を表2に示す。

【0051】

【表2】

多孔質ムライト支持体の場合

	$\frac{H_2O}{Na_2O}$	$\frac{Na_2O}{SiO_2}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	温度 (°C)	時間 (h)	種結晶担持量 (mg/cm²)	成膜回数 (回)	透過流束 (kg/m²h)	分離係数 (-)
実施例5	60	1.0	2.0	100	3	1	1	2.55	10000
実施例6	60	1.0	2.0	100	3	0.5	1	2.31	5000
実施例7	60	1.0	2.0	100	3	10	1	1.80	2800
実施例8	60	1.0	2.0	100	3	30	1	1.0	2100
実施例9	60	1.0	2.0	100	4	1.0	1	2.07	8100
実施例10	60	1.0	2.0	100	2	1.0	1	2.49	1600
比較例12	60	1.0	2.0	100	1	1.0	1	—	—
比較例13	60	1.0	2.0	100	0.5	1.0	1	—	—
比較例14	60	1.2	2.0	100	3	0	1	—	—
比較例15	60	1.2	2.0	100	3	0	5	1.18	520
比較例16	100	1.0	2.0	100	4	0	4	1.15	2200

注：透過流束、分離係数で—となっているのは成膜が不十分で分離が出来なかったことを示す。

【0052】表2より、実施例5～8によると、1回の成膜により高分離係数の液体混合物分離膜を製造できることが明らかである。

【0053】なお、多孔質支持体がアルミナである場合よりもムライトである場合の方が分離係数が高い。また、種結晶の担持量は0.5～10mg程度が好適であることが認められる。

【0054】比較のため、GFT（架橋ポリビニルアルコール）膜、PAA（ポリアクリル酸）／ポリイオン＊

*膜、キトサン膜、ポリイミド膜、ポリイミドasym. 20 (PMDA-ODAポリイミド)膜を用いた場合のペーパーペーリング法による分離結果を表3に示した。

【0055】表3より、本発明の液体混合物分離膜によれば高い水選択透過性を示し、水－エタノール混合液を効率的に分離できることが明らかである。

【0056】

【表3】

分離膜	処理温度 [°C]	被分離液 水分濃度 [重量%]	Q [kg/m²·hr]	α [-]	備考
A型ゼオライト膜	75	10	2.55	>10000	実施例5 比較例
GFT膜	80	5	0.01	9500	
PAA／ポリイオン膜	60	5	1.63	3500	
キトサン膜	60	10	0.1	6000	
ポリイミド膜	75	10	0.01	850	
ポリイミドasym. 膜	60	10	0.22	280	

【0057】また、ベーパーベーミエーション法による処理温度、被分離液中の水分濃度、全透過流束Q及び分離係数αを表4に示す。

【0058】比較のため、キトサン膜、宇部興産製ポリイミド膜、日立造船製セルロース系膜を用いた場合のベ

ーパーベーミエーション法による分離結果を表4に示した。

【0059】

【表4】

分離膜	処理温度 [°C]	被分離液 水分濃度 [重量%]	Q [kg/m²·hr]	α [-]	備考
A型ゼオライト膜	105	10	9.08	9305	実施例5
キトサン膜	40	10	0.019	124	
ポリイミド膜	110	6	1.5	350	比較例
セルロース系膜	50	10	1.0	750	

【0060】表4より、本発明の液体混合物分離膜は、高い水蒸気選択透過性を示し、水ーエタノール混合物を効率的に分離できることが明らかである。

【0061】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の液体混合物分離膜によれば、パーベーパレーション法及びベーパーパーミエーション法による液体混合物の分離において、分離効率が高く、透過安定性にも優れ、しかも、化学的安定性、取り扱い性も良好で実用的な液体混合物分離膜が1回の成膜操作により提供される。

【0062】本発明の液体混合物分離膜によれば、従来の分離膜では分離が困難であった水ーエタノール混合液等についても安定かつ効率的な分離を行うことが可能とされる。従って、本発明の液体混合物分離膜は、メンブレンリアクターとして化学反応プロセス或いは溶剤の精製プロセスにおいて、省エネルギーでコンパクトなパー*

10* ベーパレーション膜分離装置及びベーパーパーミエーション膜分離装置の実用化に極めて有効である。

【図面の簡単な説明】

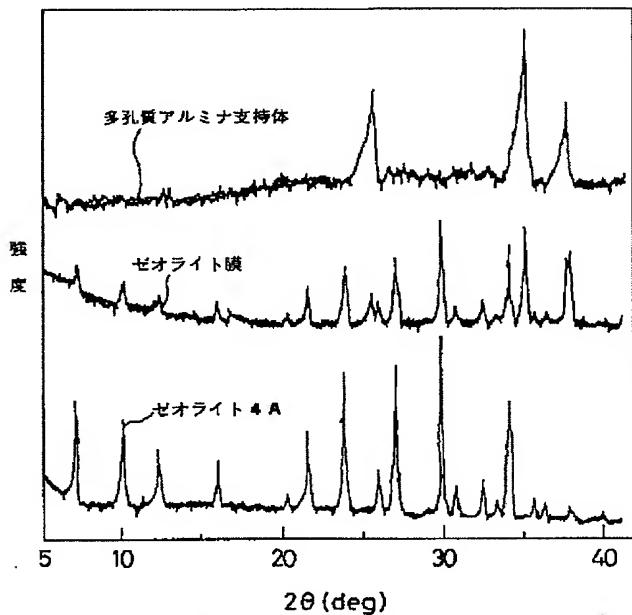
【図1】実施例1で用いた多孔質アルミナ支持体と、成膜したゼオライト膜と、ゼオライト4 Åの各X線回折図を示すグラフである。

【図2】実施例で用いた測定装置を示す系統図である。

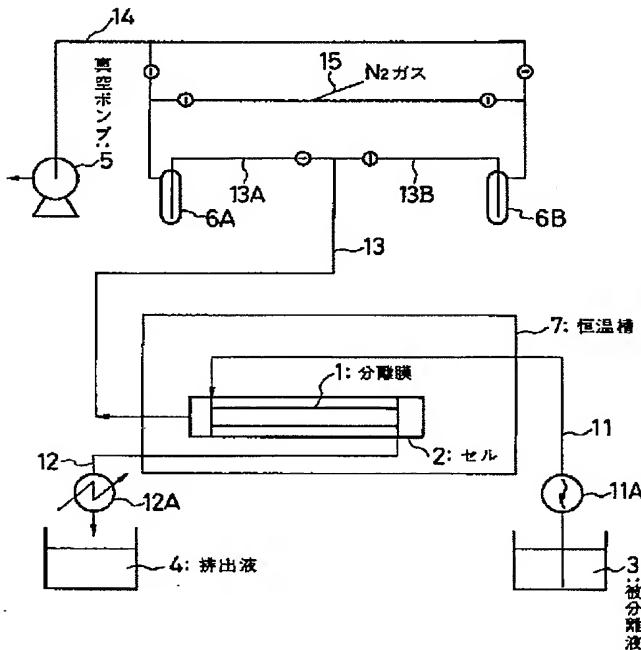
【符号の説明】

- 1 液体混合物分離膜
- 2 セル
- 3 被分離液
- 4 排出液
- 5 真空ポンプ
- 6A, 6B 冷却トラップ
- 7 恒温槽

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 三宅 範一
東京都中央区築地5丁目6番4号 三井造船エンジニアリング株式会社内

(72)発明者 松尾 保夫
東京都中央区築地5丁目6番4号 三井造船株式会社内